

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-255354
 (43)Date of publication of application : 05.10.1993

(51)Int.Cl.

C07F 7/12
 B01J 23/72
 B01J 23/80
 B01J 23/82
 B01J 23/84
 B01J 23/86
 B01J 23/89
 C07B 61/00

(21)Application number : 04-351370

(71)Applicant : KOREA ADVANCED INST OF SCI TECHNOL

(22)Date of filing : 08.12.1992

(72)Inventor : JUNG IL NAM
 YEON SEUNG HO
 HAN JUN-SU

30)Priority

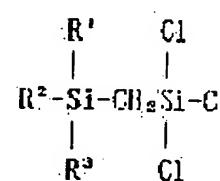
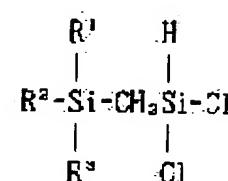
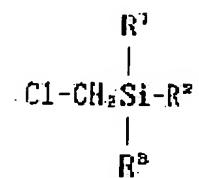
Priority number : 91 9124243 Priority date : 24.12.1991 Priority country : KR

54) PRODUCTION OF BIS(SILYL)METHANE

57)Abstract:

PURPOSE: To obtain bis(silyl)methane that are useful as starting substances of organosilicic compounds having various functional groups by reacting organo-silane having chloromethyl group with hydrogen chloride or its mixture with a chlorinated organic compd.

CONSTITUTION: A mixture of chloromethylsilane of formula I (R1-R3 are each methyl or chloro) and hydrogen chloride or a chlorinated organic compd. of formula R-Cl (R is H, a 1-4C alkyl or 2-chloroethyl) is reacted with silicon in the presence of a copper catalyst (example: copper (I) chloride) at a temp. of 250-350° C to obtain bissilylmethane having dichlorohydrosilyl group of formula II and bis(silyl)methane having dichlorosilyl group simultaneously. Preferably, 1-20% copper compound used as a catalyst and 0.001-2% promotor (example: Ca or Ba) to the copper weight is used.



GAL STATUS

Date of request for examination] 14.07.1997

Date of sending the examiner's decision of rejection]

Kind of final disposal of application other than the

examiner's decision of rejection or application

Inverted registration]

Date of final disposal for application]

Patent number] 2837598

Date of registration] 09.10.1998

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

09.10.2004

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-255354

(43)公開日 平成5年(1993)10月5日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 F 7/12	W	8018-4H		
B 0 1 J 23/72	X	8017-4G		
23/80	X	8017-4G		
23/82	X	8017-4G		
23/84	3 1 1 X	8017-4G		

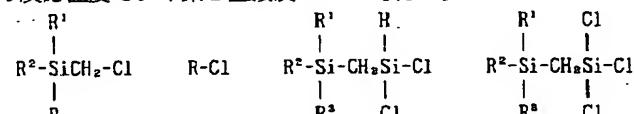
審査請求 未請求 請求項の数 8(全 11 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平4-351370	(71)出願人	590002426 財団法人韓国科学技術研究院 大韓民国ソウル特別市城北区下月谷洞39-1
(22)出願日	平成4年(1992)12月8日	(72)発明者	鄭一男 大韓民国ソウル特別市松坡区梧琴洞44 現代アパート21-1303
(31)優先権主張番号	24243/1991	(72)発明者	延昇浩 大韓民国京畿道▲み▼金市坪内洞103-2 三昌アパート106-503
(32)優先日	1991年12月24日	(72)発明者	韓準秀 大韓民国ソウル特別市城東区九宜洞253-36
(33)優先権主張国	韓国(KR)	(74)代理人	弁理士 津国聰(外1名)

(54)【発明の名称】 ビスシリルメタンの製造方法

(57)【要約】

【構成】 銅触媒の存在下でクロロメチル基を有する有機シラン(I)と塩化水素又は有機塩化物(II)の混合物を、250°C-350°Cの反応温度でケイ素と直接反応



(式中、Rは水素、C₁-C₄アルキル、2-クロロエチルを表し、R¹、R²及びR³は独立してメチル又はクロロを表す)

【効果】 ジクロロヒドロシリル基を有するビスシリル

*応させ、ジクロロヒドロシリル基を有するビスシリルメタン(III)とトリクロロシリル基を有するビスシリルメタン(IV)を同時に製造する。

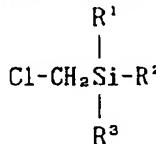
【化4】

メタン(III)は、不飽和結合を有する有機化合物と付加反応するため、種々の官能基を有する有機ケイ素化合物を製造するための重要な出発物質である。

1

【特許請求の範囲】

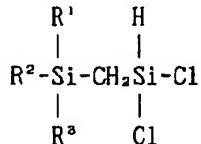
【請求項1】 一般式(I)のクロロメチルシランと一般式(II)の塩化水素又は有機塩化物との混合物を、銅又は銅を遊離する銅化合物触媒の存在下で、250-3*



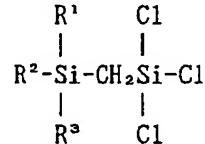
(I)



(II)



(III)



(IV)

(式中、Rは水素、C₁-C₄のアルキル基又は2-クロロエチル基を表し、R¹、R²及びR³は独立してメチル基又はクロロ原子を表す)

【請求項2】 一般式(II)の塩化物が、塩化水素である請求項1の製造方法。

【請求項3】 一般式(II)の有機塩化物が、プロピルクロライドである請求項1の製造方法。

【請求項4】 一般式(II)の有機塩化物が、n-ブチルクロライドである請求項1の製造方法。

【請求項5】 一般式(II)の有機塩化物が、t-ブチルクロライドである請求項1の製造方法。

【請求項6】 一般式(II)の有機塩化物が、1, 2-ジクロロエタンである請求項1の製造方法。

【請求項7】 球形の微細粉末酸性白土を、ケイ素の重量に対し1-50%追加して混合し、流動性を上昇させて反応させる請求項1の製造方法。

【請求項8】 銅触媒の助触媒として、カルシウム、バリウム、亜鉛、錫、カドミウム、マンガン、マグネシウム、銀、クロム及びこれらの金属化合物中から選択し、反応固体全体の0.01-5%を添加して反応させる請求項1の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ジクロロヒドロシリル基を有する後記一般式(III)のビスシリルメタンとトリクロロシリル基を有する後記一般式(IV)のビスシリルメタンを同時に製造する方法に関する。

【0002】

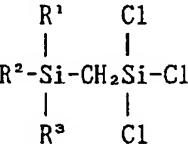
【従来の技術】トリクロロシランは半導体シリコンの原料として使われるだけでなく、トリクロロシランは不飽和結合を有する有機化合物にケイ素水素化反応(hydrosilylation)により付加するため、種々の官能基を有する有機ケイ素化合物を製造するのに多く使用されている。トリクロロシランは、従来工業的には、銅触媒の存在下で、塩化水素をケイ素と反応させて製造される。(A.D. Petrov, B.E. Mironov, V.A. Ponomarenko, 及び E.A. Chernyshev, "Synthesis of Organosilicon Monomers" Consultants Bureau, New York, 1964)。

【0003】上記の反応は、銅触媒を使用する場合20

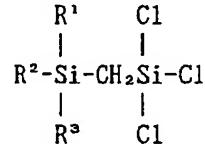
2

* 50°Cの反応温度でケイ素と直接反応させることを特徴とする一般式(III)及び(IV)のビスシリルメタンの製造方法。

【化1】



(III)

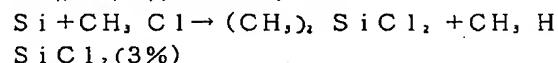


(IV)

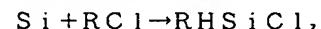
0-500°Cで行われ、トリクロロシランが主生成物であるが、テトラクロロシラン、ジクロロシラン、そして水素が副生物として生成し、反応条件に従いその組成が異なることがある。そのため、主生成物であるトリクロロシランを効果的に得るためには出発物質の純度、触媒の使用量、反応温度、反応圧力、使用する反応槽の形態等を考慮しなければならなかった。



【0004】メチルヒドロジクロロシランは、変性シリコンオイルを製造するのに多く使われる物質で、ケイ素とメチルクロライドを直接反応させる場合、約3%程度副生物として得られる。(R.J.H. Voorhoeve, Organohalosilanes: Precursors to Silicones, Elsevier Publishing Company, New York, 1967)。



【0005】ケイ素と反応させる有機塩化物がプロピルクロライド又はブチルクロライドのように有機基が大きい場合は、有機ヒドロジクロロシランの生成比が30%程度と高くなると報告されている(A.D. Petrov, N.P. Smetankina及びG.I. Nikishin, Zh. Obshch. Khim., 25, 2332 (1953), CA 50, 9280)。これは、これらの有機塩化物が反応温度で分解して塩化水素を生じ、塩化水素と有機塩化物の混合物がケイ素と反応するためであることが知られている。



(Rはエチル、イソプロピル又はイソブチルを表す)

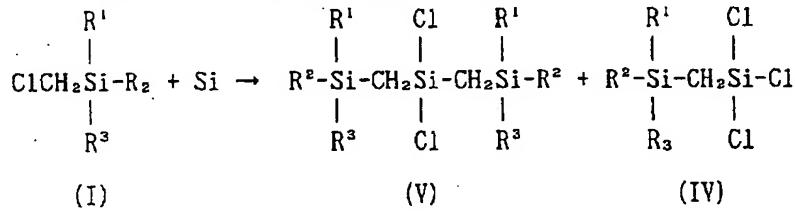
【0006】S. Yamada 及び Yasunagaの特公昭26-162号には、ケイ素に塩化メチルと塩化水素の混合物を反応させると、メチルジクロロシランの生成率が高くなると報告されている。最近、ハーム(R.L. Halm)と彼の共同研究者らは、米国特許第4966986号にメチルクロライドに塩化水素を重量比で1.5%混ぜてケイ素と反応させ、9.5%のメチルヒドロジクロロシランを得ることができたと報告している。

【0007】一方、G. Fritzと彼の共同研究者らは、銅触媒を使用し、80°Cでケイ素とメチルクロライドを直接反応させると、副生物としてトリクロロシリル(ジクロロシリル)メタンが得られたと報告したが、これはS

i-H結合を有するビスシリルメタンが直接法により得られたと報告された初めての報告である。しかしこの方法は、Si-H結合を有するビスシリルメタンを製造する方法として使用するには、その収率が極めて低い (Z. Anorg. U. Allgem. Chem., 306 39 (1960))。

【0008】1957年にB.F. DannelsとH.W. Postは、グリニャール試薬であるトリメチルシリル(メチル)マグネシウム・ブロマイドをトリクロロシランと反応させ、トリメチルシリル(ジクロロシリル)メタンを64%の良い収率で得たと報告している。しかしこの方法も高価なグリニャール試薬を使用しなければならず、火災の危険の高いエーテルを溶媒に使用しなければならないため、工業的に利用することが難しい (J. Org. Chem., 22, 748 (1957))。

【0009】1974年にソンマと彼の共同研究者らは、1, 1-ジメチルシラシクロブタンとトリクロロシランの混合物を、気体状態で611°Cの温度で熱分解し、ジメチルクロロシリル(ジクロロシリル)メタンを*

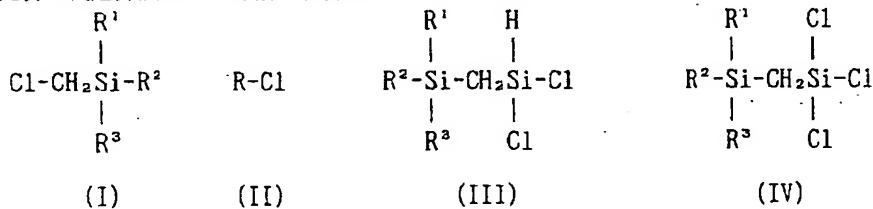


(式中、R¹、R²及びR³は独立してメチル基又はクロロ原子を表す)

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明では、ケイ素にクロロメチル基を有する一般式(I)のクロロメチルシランを反応させ、一般式(II)の塩化水素又は有機塩化物を塩化水素の供給源として共に使用すれば、一般式(II)と(IV)のビスシリルメタンが得られることを知った。

【0013】本発明の製造方法をより詳細に説明すれ



(式中、Rは水素原子、C₁-C_nのアルキル基又は2-クロロエチル基を表し、R¹、R²及びR³は独立してメチル基又はクロロ原子を表す)

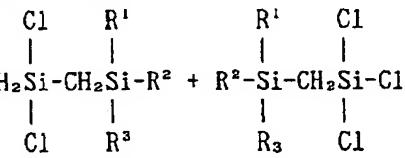
【0015】一般式(II)の化合物の例を挙げれば、塩化水素、1, 2-ジクロロエタン、プロビルクロライド、n-ブチルクロライド、t-ブチルクロライド等を挙げることができる。特に塩化水素を共に使用するか、ブチルクロライドのように反応温度で容易に分解して塩

* 22%の収率で得たと報告している。しかし原料である1, 1-ジメチルシラシクロブタンは容易に得られる化合物ではなく、グリニャール方法により合成しなければならない。

【0010】先に本発明者らは、一般式(I)のクロロメチル基を有するシランをケイ素と直接反応させる場合に、流動層反応槽を使用するか、螺旋型攪拌器を使用した攪拌型反応槽で、反応温度を350°C以下に調節し、銅触媒を1%から20%、望ましくは5%から10%を維持しながら反応させ、一般式(V)のトリシラアルカンを主生成物として得、一般式(IV)のジシラアルカンを副生物として若干得た。流動比を助けるためにケイ素の使用量に対し、5-50%の球形の微細粉末酸性白土を使用すれば、流動化がより良くなり、ケイ素の反応性と選択性もより良い結果を得た。(韓国特許出願第91-1055号)

【0011】

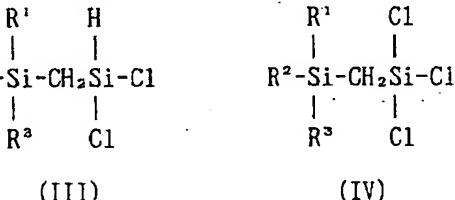
【化2】



※ば、一般式(I)のクロロメチルシランと、一般式(II)の塩化水素又は有機塩化物の混合物を、銅又は銅を遊離する銅化合物触媒の存在下で、250°C-350°Cの反応温度でケイ素と直接反応させ、一般式(III)のSi-H結合を有するビスシリルメタンと、一般式(IV)のトリクロロシリル基を有するビスシリルメタンを同時に製造する、新しく進歩した製造方法に関するものである。

【0014】

【化3】



化水素を生成することのできる有機塩化物を共に使用すれば、一般式(III)と(IV)の2種のビスシリルメタンを共に得ることができる。

【0016】一般式(I)のクロロメチルシランと、一般式(II)の塩化水素又は有機塩化物は、ケイ素と反応させる前に気体状態で混合するか、一般式(I)と一般式(II)の化合物が液体である場合には、そのまま混ぜて使用することもできる。2つの化合物の混合は重量で

又は容量で何れの比率でも混ぜることができる。しかし一般式(II)の比率が高くなれば生成物において一般式(III)のSi-H結合を有するビスシリルメタンの生成比率が高くなる。一般式(I)の1モル当たり一般式(I)化合物を0.1-4.0モル使用することができるが、一般式(III)の比率を高めようとすれば、2.5-3.0モルが適当である。

【0017】本発明で使用する反応槽は、攪拌型か流動層反応槽が良く、回分式又は連続的に反応させることができ。ケイ素は工業用ケイ素を使用することができ、その純度が9.5%以上であれば使用が可能であるが、9.8%以上であることが好ましい。反応に適したケイ素粉末の大きさは1から200ミクロン迄の粉末が適当であるが、反応槽の大きさと様式に従って適当であるケイ素粉末の大きさと分布の選択は異なることもある。流動層反応槽を使用する場合には、20から200ミクロン迄の粉末が適当である。

【0018】反応温度は250°Cから350°C迄可能であるが、望ましくは280°Cから320°Cが適当である。反応圧力は常圧から5気圧迄使用することができ、圧力を高くすれば反応速度が速くなる。固体である出発物質の攪拌又は流動化を助けるために、ケイ素の使用量に対し重量比で5-50%の球形の微細粉末酸性白土を使用すれば、ケイ素の反応性と選択性がより良くなる。特に流動層反応槽を使用する場合、窒素ガスを反応物質と共に吹き込めば流動化がより良くなる。

【0019】触媒は、金属銅又は反応条件で銅を遊離することのできる銅化合物を使用することも可能である。銅の使用量は1%から20%迄使用することができるが、望ましくは5%-10%が適当である。銅触媒以外に、銅重量に対し0.001%から2%までの助触媒を使用すれば反応が速くなるか、特定生成物に対する選択性を高くすることができます。この反応に適した助触媒の例として、カルシウム、バリウム、亜鉛、錫、カドミウム、マンガン、マグネシウム、銀、クロム等の金属と、反応条件でこれらの金属を遊離することのできる金属化合物を挙げることができるが、これらに限定されるもの

ではない。

【0020】

【実施例】実施例を挙げ本発明をより詳細に説明する。ただし本発明がこれに限定されるものではない。

【0021】

実施例1. Si/Cu接触混合物の製造(1)

ケイ素360g(100-325メッシュ)と塩化第一銅62.3gを反応槽に入れ、反応槽の温度を250°Cにした後、乾燥した窒素ガスを吹込みながら約2時間乾燥させた。乾燥後、反応槽の温度を370°C迄上げれば、反応生成物としてテトラクロロシランが発生し、その結果活性の大きいSi/Cu接触混合物が生成する。この温度で約3時間維持し、接触混合物を生成させた後、反応生成物であるテトラクロロシランを取り出した。主触媒である銅以外に、助触媒にカドミウム、銀、亜鉛等を使用する場合は、接触混合物の生成が完了した後に、反応槽の上部を開け、必要量の助触媒を投入して、攪拌して良く混ぜた後に、反応させた。

【0022】

実施例2. Si/Cu接触混合物の製造(2)

ケイ素360g(100-325メッシュ)と銅触媒40gを反応槽に入れ、実施例1と同様な条件で乾燥させた。乾燥後、反応槽の温度を350°Cに上げ、塩化メチルを反応槽の下部の予熱管を通じて吹き込むと、初期には若干の水が生成するが、約40-70分後にはそれらの反応生成物としてジメチルクロロシランとメチルトリクロロシランが生成し始め、受けフラスコに集められるようになる。これらが生成し始まるのは、即ちSi/Cu接触混合物が生成されていることの証拠であり、約2時間塩化メチルと反応させた後、塩化メチルの供給を中断し、受けフラスコの反応生成物を取り出した。反応に助触媒が必要な場合には、実施例1と同様な方法で投入し、反応させた。

【0023】触媒の配合比が異なるSi/Cu接触混合物を準備して使用した。その組成は表1の通りである。

【0024】

【表1】

7
表1. 本発明に使用したSi/Cu接触混合物の組成

接觸 混合物 の番号	ケイ素 使用量 (g)	銅触媒		助触媒			
		種類	使用量(g)	種類	使用量(g)	種類	使用量(g)
I-1	360	CuCl	62.3				
I-2	380	Cu	20.0				
I-3	360	Cu	40.0	Cd	2.0		
I-4	360	Cu	40.0	Zn	2.0		
I-5	380	Cu	20.0	Cd	2.0	Sn	0.02
I-6	380	Cu	20.0	Ca	2.0		
I-7	380	Cu	20.0	Ca	2.0	Cd	2.0
I-8	360	Cu	40.0	Ag	2.0		
I-9	360	Cu	40.0	Ag	2.0	Cd	2.0
I-10	360	Cu	40.0	Mn	2.0		
I-11	360	Cu	40.0	Mn	2.0	Cd	2.0
I-12	360	Cu	40.0	Mg	2.0		
I-13	360	Cu	40.0	Mg	2.0	Cd	2.0
I-14	360	Cu	40.0	Cr	2.0		
I-15	360	Cu	40.0	Cr	2.0	Cd	2.0

【0025】実施例3

クロロメチルジメチルクロロシランと塩化水素の1:3混合気体とケイ素との反応
実施例2で準備したI-3のSi/Cu接触混合物4.02gを、攪拌型反応槽に入れ、反応槽の温度を320°Cに上げた後、反応槽の下部の注射器ポンプにクロロメチルジメチルクロロシランを入れ、窒素ガスを24.0ml/分の速度で吹き込みながら、同時に塩化水素を3.00ml/分の速度で反応槽に流入させ、クロロメチルジメチルクロロシランは0.6ml/分の速度で流してやった。反応1分後から発熱反応による温度上昇が観察され、反応生成物が反応槽の上部に設置した受けフラスコに集められ始めた。このような条件を継続維持しながら、30分毎に反応生成物を取り出し、2時間の間に使用したクロロメチルジメチルクロロシランは234.8gであり、取り出した反応生成物は333.9gであった。ここで生成した反応生成物は、気体クロマトグラフ(packed column, SE-30, 0.5m×1/8" O.D., SS, TCD)を利用して

分析し、各成分を分別蒸留し、核磁気共鳴分光分析器でその構造を確認した。

【0026】ここで生成した反応生成物の組成は1,1,3-トリクロロ-3-メチル-1,3-ジシラブタン1.95.3g(5.8.5%)；b.p.155-157°C; NMR(δ , CDCl₃) 5.66(t, 1H, Si-H), 1.00(d, 2H, -CH₂-), 0.60(s, 6H, -CH₃)と、1,1,1,3-テトラクロロ-3-メチル-1,3-ジシラブタン4.8.140g(14.4%)；b.p.169.5-170°C; NMR(δ , CDCl₃) 1.30(s, 2H, -CH₂-), 0.66(s, 6H, -CH₃)が得られた。その他の副産物27.1%中には、トリクロロシラン8.7%、トリメチルクロロシラン3.0%、そして反応しないで回収した出発物質ケイ素も8.8%含んでいた。上の実験のような反応物質、反応槽、触媒及び助触媒の存在下で、反応温度だけを変化させた反応生成物の組成を表2に示した。

【0027】

【表2】

表2. 反応温度に伴うクロロメチルジメチルクロロシラン(a)と塩化水素の混合気体とケイ素との反応生成物組成の変化

実験番号	反応温度(℃)	(a)の使用量(g)	反応時間(hr)	生成物の量(g)	生成物の組成(%)			出発物質
					一般式(III)の化合物	一般式(IV)の化合物	その他	
1	280	234.8	6.0	308.0	46.9	12.5	12.5	19.0
2	300	234.8	6.0	314.6	55.3	14.5	14.5	6.3
3	320	234.8	6.0	333.9	58.5	14.4	14.4	8.8
4	340	234.8	6.0	315.9	48.8	20.5	20.5	4.8

【0028】実施例4

クロロメチルジメチルクロロシランと塩化水素の混合気体とケイ素との反応

実施例3のような接触混合物を使用し、同じ形態の反応槽、同じ反応条件、320℃の反応温度で反応させた

が、塩化水素とクロロメチルジメチルクロロシランのモル20

【表3】

* ル比を変えて反応させた。表3はこれらのモル比を変えて得た反応条件及び反応生成物の組成を示したものである。表3で、実験番号8は酸性白土を接触混合物に対し5% (20.0g)を使用して反応させた結果である。

【0029】

表3. クロロメチルジメチルクロロシラン(a)と塩化水素混合気体の

モル比を変化させ、これらのケイ素との反応結果

実験番号	(a)の使用量(g)	反応時間(hr)	HClのモル比	(a)と生成物の量(g)	生成物の組成(%)			出発物質
					一般式(III)の化合物	一般式(IV)の化合物	その他	
5	156.4	4.0	1:1.2	161.6	31.7	29.5	33.2	5.6
6	156.4	4.0	1:2.5	192.4	48.4	19.9	27.3	4.4
7	156.4	4.0	1:4	225.6	63.5	13.6	15.2	7.7
8	156.4	4.0	1:3	207.3	59.3	13.2	18.6	8.9

【0030】実施例5

クロロメチルジメチルクロロシランと塩化水素混合気体とケイ素との反応

実施例1に示した表2の接触混合物を準備し、接触混合物の種類だけを変え、他の条件はすべて同じ反応条件

で、実施例3の実験番号3のように反応させて得た反応生成物の組成を、表4に示した。

【0031】

【表4】

表4. クロロメチルジメチルクロロシラン(a)と塩化水素の混合気体と
ケイ素との反応で、触媒組成に伴う生成物組成の変化

実験番号	接觸混合物の番号	(a)の使用量(g)	反応時間(hr)	生成物の量(g)	生成物の組成(%)			出発物質
					一般式(III)の化合物	一般式(IV)の化合物	その他	
9	I-1	117.4	3.0	163.8	11.9	32.2	45.0	10.9
10	I-2	117.4	3.0	154.2	33.0	26.9	25.5	14.8
11	I-4	163.0	4.0	249.0	15.5	8.9	44.0	31.6
12	I-5	117.4	3.0	166.5	20.0	46.6	24.2	8.4
13	I-6	117.4	3.0	210.4	4.0	33.5	61.4	1.1
14	I-7	117.4	3.0	213.8	15.9	24.8	58.1	1.2
15	I-8	140.0	3.5	257.2	16.5	54.7	27.3	1.5
16	I-9	117.4	3.0	202.9	42.9	25.6	29.7	1.8
17	I-10	140.0	3.5	226.2	18.6	43.1	37.4	0.9
18	I-11	117.4	3.0	207.4	44.2	29.7	25.2	0.9
19	I-12	140.4	3.5	238.0	14.7	52.7	30.5	2.1
20	I-13	117.4	3.0	215.7	33.8	26.3	37.4	2.5
21	I-14	140.0	3.5	245.6	10.5	43.6	41.8	4.1
22	I-15	117.4	3.0	218.8	47.9	22.9	27.8	1.4

【0032】実施例6

クロロメチルジメチルクロロシランと塩化アルキルの混合気体とケイ素との反応
この実施例は、表5の実験番号25が典型的な例である。実施例2の接觸混合物1-3を準備し、反応出発物質として使用するクロロメチルジメチルクロロシラン156.5g(1.094モル)と塩化水素供給源として使用するt-ブチルクロライド303.7g(3.281モル)を混ぜ、1:3モル比の混合物を製造した。これらの混合物を、反応温度320°Cの窒素気体下(240ml/分)で、115ml/時間の速度で反応槽内に流入させ、4.0時間反応させた結果、反応生成物268.6gを得た。

【0033】この反応生成物の組成は、1,1,3-トリクロロ-3-メチル-1,3-ジシラブタンが14.5g(53.8%)、1,1,1,3-テトラクロロ

-3-メチル-1,3-ジシラブタンが55.3g(20.6%)であり、トリクロロシランが11.3%、そしてトリメチルクロロシランが3.1%であり、反応しない出発物質は全く無かった。またこの反応では、反応中にコンデンサーに凝縮しないで外に抜けれる気体の成分は、t-ブチルクロライドが高温で分解して塩化水素を発生して生成するイソブテンであった。t-ブチルクロライドの使用量を半分に減らし、その量だけの塩化水素を使用しても同じ結果を得た。

【0034】表5は、クロロメチルジメチルクロロシランと種々の塩化アルキルの混合気体とケイ素を、反応条件を変化させて反応させて得た反応生成物の組成を示したものである。

【0035】

【表5】

表5. クロロメチルジメチルクロロシラン(a)と塩化アルキルの
混合気体とケイ素の反応生成物

実験番号	RC1の種類	(a)とRC1のモル比	接触混合物の番号	(a)の反応時間 (hr)	生成物の量 (g)	生成物の組成 (%)		
						一般式(III)の化合物	一般式(IV)の化合物	その他出発物質
23	t-BuCl	1:1	I-3	156.5	4.0	195.5	28.5	32.7
24	t-BuCl	1:2	I-3	176.1	4.5	247.2	40.6	23.2
25	t-BuCl	1:3	I-3	156.5	4.0	268.6	53.8	20.6
26	t-BuCl	1:3	I-2	136.9	3.5	236.5	40.3	22.0
27	n-BuCl	1:3	I-3	156.5	4.0	332.3	40.7	10.6
28	n-BuCl	1:3	I-2	195.7	5.0	414.2	31.3	21.5
29	i-PrCl	1:3	I-5	136.9	3.5	265.8	40.9	17.0
								39.8
								2.3

【0036】実施例7. 流動層反応槽を使用したクロロメチルジメチルクロロシランと塩化アルキル又は塩化水素の混合気体とケイ素との反応

前述の流動層反応槽を装置し、接触混合物I-3 40.2 gを反応槽に入れ、反応槽の温度を320°Cに上昇させた後、反応槽の下部に装置した予熱管を通じて、クロロメチルジメチルクロロシランと塩化水素供給源として使用したn-ブチルクロライドの1:3混合物を反応槽内に流入した。この場合ケイ素の流動化を助けるために、乾燥した窒素ガスを約250 ml/分の速度で反応物質と共に流した。1.5時間の反応を通じて得た反応生

40 成物の量は139.4 gであり、反応に使用したクロロメチルジメチルクロロシランは136.9 gであった。これらの反応生成物の組成を確認した結果、1,1,3-トリクロロ-3-メチル-1,3-ジシラブタン12.5 g(9.0%)と1,1,1,3-テトラクロロ-3-メチル-1,3-ジシラブタン33.0 g(23.7%)が得られ、反応しないでそのまま抜け出た出発物質シランも38.5%回収された。

【0037】表6の実験は、すべて流動層反応槽を使用し、同じ反応温度、接触混合物を使用して反応させたが、塩化水素供給源の種類と、それらとクロロメチルジ

メチルクロロシランとのモル比を変えて反応させた。実験番号32は実験番号33と同じ条件であるが、反応槽の圧力を3 kg/cm²に高くして反応させた結果である。

【0038】

【表6】

表6. 流動層反応槽を使用したクロロメチルジメチルクロロシラン(a)と塩化アルキル又は塩化水素の混合気体とケイ素との反応結果

実験番号	RC1の種類	(a)とRC1のモル比	(a)の反応時間(hr)	生成物の量(g)	生成物の組成(%)		
					一般式(III)	一般式(IV)	その他
30	n-BuCl	1:1	136.9	3.5	139.4	7.7	26.3
31	n-BuCl	1:3	117.4	3.0	119.6	9.0	23.7
32	HCl	1:3	117.4	3.0	134.7	14.5	27.4
33	HCl	1:3	156.5	4.0	187.7	45.4	26.2

10

【0039】実施例8

種々のクロロメチルシランと塩化アルキルの混合気体とケイ素との反応

この実施例は、実験番号34が典型的な例で、クロロメチルメチルジクロロシランとn-ブチルクロライドの1:3混合気体と、ケイ素との反応の実施例である。実施例2の接触混合物I-3を準備し、クロロメチルメチルジクロロシラン212.9g(1.302モル)とn-ブチルクロライド361.6g(3.906モル)の1:3混合物を、実施例6と同様な反応条件で46時間反応させ、反応生成物466.4gを得た。

【0040】反応生成物の組成を確認した結果、1.1.3.3-テトラクロロ-1.3-ジシラブタン126.9g(35.1%)；b.p. 166-167°C; NMR(δ, CDCl₃) 5.73(t, 1H, Si-H), 1.33(d, 2H, -CH₂-), 1.00(s, 3H, -CH₃)と、1.1.1.3.3-ペンタクロロ-1.3-ジシラブタン46.6g(12.9%)；b.p. 181.5-182°C; NMR(δ, CDCl₃) 1.53(s, 2H, -CH₂-), 0.92(s, 3H, -CH₃)が得られた。

20

そしてこれら生成物以外の副産物としてトリクロロシランが13.4%、そしてトリメチルクロロシランが16.7%であり、残りの21.7%が諸々の未確認物質であった。この反応では、反応途中にコンデンサーに凝縮されないで外に抜け出る気体は、2-ブテンであることを確認した。

【0041】表7は、クロロメチルシランの種類が異なり、塩化水素の供給源である塩化アルキルを変えた以外は、すべて同じ反応条件で反応させて得た結果である。

【0042】

【表7】

表7. 種々のクロロメチルシラン(I) と塩化アルキルの
混合気体と、ケイ素との反応結果

実験番号	一般式(I) 式(I) の R-C1 の R ₁ R ₂ R ₃ 使 用 量 (g)			反応時間 (hr)	生成物の量 (g)	生成物の組成 (%)			
	C1	C1	C1			一般式(III) の化合物 の化合物	一般式(IV) の化合物 の化合物	その他	出発物質
34	Me	C1	C1	212.9	n-BuCl	4.6	466.4	35.1	12.9
35	Me	C1	C1	212.9	t-BuCl	4.6	479.8	41.4	19.2
36	C1	C1	C1	253.1	n-BuCl	4.8	431.9	31.0	12.5
37	C1	C1	C1	242.6	t-BuCl	4.6	413.8	45.4	19.7
38	Me	Me	Me	153.1	n-BuCl	4.8	416.9	36.3	6.8
39	Me	Me	Me	146.7	t-BuCl	4.6	278.0	44.3	15.8

【0043】実施例9

種々のクロロメチルシランと1, 2-ジクロロエタンの
混合気体と、ケイ素との反応

この実施例は、実験番号42が実施例9の典型的な例である。ここではあらゆる反応条件、即ち、接触混合物の種類、反応温度、反応槽の形態等は実施例8と同じであるが、塩化アルキルとして1, 2-ジクロロエタンを使用し、シランとのモル比が1:1. 2である点だけが異なるようにして反応させた。実施例2での接触混合物I-3を準備し、クロロメチルトリクロロシラン184. 6g(1. 004モル)と1, 2-ジクロロエタン111. 5g(1. 205モル)のモル比1:1. 2の混合物

を、実施例7と同じ反応条件で3. 5時間反応させ、292. 7gの反応生成物を得た。これら生成物の組成を確認したところ1, 1, 3, 3, 3-ペンタクロロ-1, 3-ジシラブロバン16. 4g(5. 6%)であり、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサクロロ-1, 3-ジシラブロバンが207. 2g(70. 8%)得られた。それ以外の副産物としてメチルトリクロロシランが2. 0%得られ、残りの22. 6%が未確認物質であった。それ以外の他のクロロメチルシランを使用し、反応させた結果を表8に示す。

【0044】

【表8】

表8. 諸種のクロロメチルシラン (I) と1, 2-ジクロロエタンの
混合気体と、ケイ素との反応結果

実験 番号	一般式(I)			式(I) の 使用 量 (g)	反応 時間 (hr)	生成物 の 量 (g)	生成物の組成 (%)			出発 物質
	R ₁	R ₂	R ₃				一般式(III) の化合物	一般式(IV) の化合物	その他	
40	Me	Me	C1	156.5	4.0	273.2	9.6	71.1	19.3	-
41	Me	C1	C1	212.9	4.6	350.7	7.2	69.7	23.1	-
42	C1	C1	C1	184.6	3.5	292.7	5.6	70.8	24.6	-
43	Me	Me	Me	95.7	3.0	174.3	8.7	63.4	27.9	-

フロントページの続き

(51) Int.C1.⁵ 識別記号 序内整理番号 F I 技術表示箇所
 B 0 1 J 23/86 X 8017-4G
 23/89 X 8017-4G
 C 0 7 B 61/00 3 0 0